



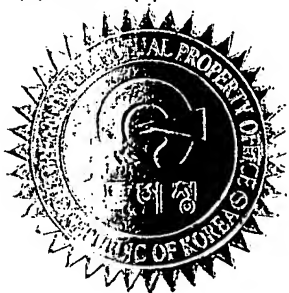
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0058284  
Application Number

출원년월일 : 2003년 08월 22일  
Date of Application AUG 22, 2003

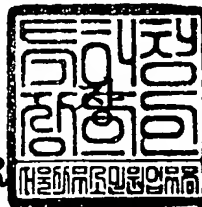
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2004 년 03 월 03 일

특 허 청

COMMISSIONER



CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0024
【제출일자】	2003.08.22
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	연료전지용 바이폴라 플레이트 및 금속 부품 재료
【발명의 영문명칭】	Materials for bipolar plate and other metal parts for fuel cell
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	승도영
【성명의 영문표기】	SEUNG, Do Young
【주민등록번호】	580714-1001535
【우편번호】	137-072
【주소】	서울특별시 서초구 서초2동 신동아아파트 7동 1007호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	손욱
【성명의 영문표기】	SUN, Wook
【주민등록번호】	450124-1010218
【우편번호】	449-913

**【주소】** 경기도 용인시 구성면 보정리 1161번지 진산마을 삼성5차아파트 506- 1305  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 유덕영  
**【성명의 영문표기】** Y00,Duck Young  
**【주민등록번호】** 630707-1812310  
**【우편번호】** 135-969  
**【주소】** 서울특별시 강남구 대치2동 은마아파트 20-1105  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 박정옥  
**【성명의 영문표기】** PARK, Jung Ock  
**【주민등록번호】** 681130-2114216  
**【우편번호】** 427-708  
**【주소】** 경기도 과천시 별양동 주공아파트 402-103  
**【국적】** KR  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인  
 이영필 (인) 대리인  
 이해영 (인)  
**【수수료】**  
**【기본출원료】** 20 면 29,000 원  
**【가산출원료】** 0 면 0 원  
**【우선권주장료】** 0 건 0 원  
**【심사청구료】** 0 항 0 원  
**【합계】** 29,000 원  
**【첨부서류】** 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은, 가공성 및 내부식성이 향상된, 연료전지용 금속계 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판을 제공한다. 본 발명은 또한, 가공성 및 내부식성이 향상된, 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 또는 분리판을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명에서 제공하는 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판은 고체상태의 비정질 합금을 포함한다.

**【명세서】****【발명의 명칭】**

연료전지용 바이폴라 플레이트 및 금속 부품 재료{Materials for bipolar plate and other metal parts for fuel cell}

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 연료전지에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 연료전지용 바이폴라 플레이트에 관한 것이다.
- <2> 연료 전지의 작동 메카니즘은, 수소, 천연가스, 메탄올 등과 같은 연료를 애노드에서 산화시켜 전자와 수소이온을 생성시키는 것에서 시작한다. 애노드에서 생성된 수소이온은 전해질막을 통해 캐소드로 이동하고, 애노드에서 생성된 전자는 도선을 통하여 외부의 회로에 공급된다. 캐소드에 도달한 수소이온은, 외부 회로를 통하여 캐소드에 도달한 전자, 및 산소 또는 공기 중의 산소와 결합하여 물을 생성한다.
- <3> 연료전지는 발전 효율이 높고 환경친화적인 차세대 에너지 전환 장치로서 각광 받고 있다. 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라, 폴리머 전해질막 연료전지 (PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell), 인산 연료전지 (PAFC: phosphoric acid fuel cell), 용융탄산염 연료전지(MCFC: molten carbonate fuel cell), 고체산화물 연료전지 (SOFC: solid oxide fuel cell) 등으로 구분될 수 있다. 이러한 연료전지의 종류에 따라, 작동온도, 구성 부품의 재질 등이 달라진다.

- <4> 그 중 PEMFC는, 연료전지의 작동 온도로서는 비교적 낮은 온도인 약 80 ~ 120℃에서 작동될 수 있으며, 매우 높은 전력밀도를 가질 수 있기 때문에, 자동차용, 가정용 등의 전력원으로서 적용될 수 있다. 이러한 PEMFC에 있어서, 작고 가벼우며 저렴한 PEMFC를 얻기 위하여 개선할 필요가 있는 중요 부품 중의 하나가 바로 바이폴라 플레이트 (bipolar plate)이다.
- <5> PEMFC의 주된 구성요소로서는 바이폴라 플레이트, MEA(membrane assembly electrode) 등이 있다. MEA는, 연료의 산화가 일어나는 애노드, 산화제의 환원이 일어나는 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 전해질막을 포함한다. 전해질막은, 애노드에서 생성된 수소이온을 캐소드로 전달시키기 위하여 이온전도성을 가지며, 애노드와 캐소드를 전자절연시키기 위한 전자절연성을 갖는다.
- <6> 당해 기술 분야에서 잘 알려져 있는 바와 같이, 바이폴라 플레이트는 연료 및 공기가 흐르는 유로(channel)를 구비하고 있으며, MEA 간의 전자이동을 위한 전자전도체역할을 한다. 따라서, 바이폴라 플레이트는, 연료와 공기를 분리할 수 있도록 비다공성이어야 하고, 전기전도성이 우수하여야 하고, 연료전지의 온도 제어를 위한 충분한 열전도율을 가져야 하며, 연료전지를 클램핑(clamping)하는 힘을 견딜 정도의 충분한 기계적 강도를 가져야 할 뿐만아니라, 수소이온에 대한 내부식성을 가져야 한다.
- <7> 종래에, PEMFC의 바이폴라 플레이트의 재료로서는 주로 그래파이트 플레이트 (graphite plate)가 사용되었으며, 이때, 연료 및 공기 유로는 주로 밀링(milling)

가공에 의하여 형성되었다. 그래파이트 플레이트는 전기전도성이 좋고 부식이 잘되지 않는 이 점을 가지고 있지만, 그래파이트 플레이트 자체의 가격과 밀링 가공비는 바이폴라 플레이트의 높은 가격의 주된 요인으로 작용하고 있다. 게다가, 그래파이트 플레이트는 깨지기 쉽기 때문에 2 ~ 3mm 이하의 두께로 가공하기가 용이하지 않다. 이러한 그래파이트계 바이폴라 플레이트의 두께로 인하여, 수 십 ~ 수 백개의 단위전지 (unit cell)로 이루어지는 연료전지 스택 (stack)의 크기를 줄이는 데는 어려움이 있다.

<8> 바이폴라 플레이트의 가공비와 두께를 줄이기 위한 대안으로서, 탄소-고분자 복합재료를 몰딩하는 방법과, 바이폴라 플레이트의 재료를 금속으로 대체하는 방법이 제안된 바 있다.

<9> 전자의 경우, 압축성형(compression molding) 또는 사출성형(injection molding) 방법을 적용함으로써 바이폴라 플레이트의 대량생산이 용이해지고 가공비가 절감될 수 있지만, 전기전도성, 기계적 강도 및 가스 투과율과 같은 바이폴라 플레이트로서 필수적으로 갖추어져야 하는 물성을 확보하는데 아직까지는 어려움이 있다.

<10> 후자의 경우, 사용된 금속의 부식으로 인하여, 막오염(membrane poisoning)의 발생과 접촉저항의 증가라는 심각한 문제점이 드러났다. 금속은 바이폴라 플레이트로서 필요한 물성을 대부분 갖추고 있고, 재료비와 가공비가 매우 저렴하다. PEMFC에 있어서, 바이폴라 플레이트의 재료가 금속으로 대체될 경우, 바이폴라 플레이트의 가격은 1/100 이하로 떨어질 것으로 예상된다. 그러나, 연료전지 내부의 산성 환경에서 일어나는 부식문제로 인하여, 금속은 바이폴라 플레이트의 재료로서 사용되기에 부적합한 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 스테인리스강, Ti 합금, 또는 Ni 합금을 사용하여 제조된 바이폴라 플레이트를 채용한 PEMFC는, 1000 시간 성능 시험에서, 그래파이트 바이폴라 플레이트를 채용한 연료전지 보다 나쁜 성능을 보인다.

- <11> 금속 바이폴라 플레이트의 내부식성을 향상시키기 위하여, 내부식성 표면 코팅을 적용하는 방법이 공지되어 있다. 예를 들면, TiN과 같은 내부식성 및 전기전도성이 우수한 재료를, Ti 또는 스테인리스강으로 된 바이폴라 플레이트 몸체의 표면에 코팅한다. 그러나, 이러한 내부식성 코팅에 있어서 단지 소수의 결함 또는 편홀이 존재하더라도, 그 결함 및 편홀에서 시작되는 부식은 시간경과에 따라 점차 확대되어, 바이폴라 플레이트에 부분적으로 구멍을 형성시킬 수 있고, 그에 따라 연료전지 전체 시스템의 고장을 일으킨다.
- <12> 일반적으로 금속은 어떤 환경에서도 부식을 겪게 되지만, 그 부식속도는 금속이 처해진 환경에 따라 크게 달라진다. PEMFC의 작동 온도 (즉, 약 80 ~ 약 120℃), 전기화학 반응에 의하여 캐소드에서 생성되는 물, 산성을 띠는 전해질과 바이폴라 플레이트의 접촉 부분에서의 산성(acidic) 환경, MEA와 바이폴라 플레이트의 접촉으로 인하여 바이폴라 플레이트에 형성되는 크레비스(crevice), 수소 환경 등이 금속의 부식을 가속시킨다. 이러한 환경에서 연료전지의 수명 동안 견딜 수 있는 금속 재료를 선정하는 것은 매우 어렵다.
- <13> 금속 바이폴라 플레이트의 부식은, 바이폴라 플레이트 자체의 결함을 유발시킬 뿐만 아니라, 금속 이온의 전해질막으로의 확산에 의한 전해질 피독 현상을 일으킨다. 전해질이 피독되면, 전해질의 수소이온전도도가 저하되고, 그에 따라 연료전지의 성능도 저하된다.
- <14> 바이폴라 플레이트와 관련된 상기의 논의는 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판에도 동일하게 적용된다.
- <15> 당해 분야에서 잘 알려져 있는 바와 같이, 엔드 플레이트는, 그 일면에만 연료 또는 산화제를 위한 유로가 형성되어 있는 전자전도성 판재로서, 연료전지 스택의 양 말단에 위치하는 MEA에 부착된다.



- <16> 당해 분야에서 잘 알려져 있는 바와 같이, 냉각 플레이트는, 그 일면에는 연료 또는 산화제를 위한 유로가 형성되어 있고 다른 면에는 냉각유체를 위한 유로가 형성되어 있는, 전자전도성 판재이다.
- <17> 당해 분야에서 잘 알려져 있는 바와 같이, 분리판은, 바이폴라 플레이트 대신에 애노드와 캐소드 각각의 집전체가 집전체 역할을 하는 경우에, 애노드와 캐소드 집전체를 연결하는 판재로서, 애노드와 캐소드의 반응물, 특히 기체반응물 (예를 들면, 산소, 수소 등)을 물리적으로 분리하며, 인접하는 단위전지를 전기적으로 연결시키는 역할을 하며, 그에 따라, 낮은 가스 투과성, 우수한 전기전도도, 우수한 내부식성 뿐만아니라 우수한 열전도성을 가져야 한다.
- <18> 지금까지 주로 PEMFC의 경우에 대하여 바이폴라 플레이트의 문제점을 설명하였지만, 바이폴라 플레이트에 관련된 그러한 문제점은 PAFC, DMFC 등에 대해서도 동일하게 발생한다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <19> 본 발명은, 가공성 및 내부식성이 향상된, 연료전지용 금속계 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판을 제공한다.
- <20> 본 발명은 또한, 가공성 및 내부식성이 향상된, 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트, 또는 분리판을 제조하는 방법을 제공한다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

- <21> 본 발명에서는, 고체상태의 비정질 합금을 포함하는 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판을 제공한다.
- <22> 본 발명에서는 또한, 비정질 합금 형성용 용탕을 제조하는 단계; 상기 용탕을, 얻고자 하는 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 또는 분리판의 형상을 갖는 몰드 캐비

티를 제공하는 몰드에 주입하는 단계; 및 상기 몰드 캐비티 내의 상기 용탕을, 비정질 형성을 위한 한계냉각속도 이상의 냉각속도로 냉각시키는 단계를 포함하는, 고체 상태의 비정질 합금을 포함하는 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트 또는 냉각 플레이트를 제조하는 방법을 제공한다.

<23> 고체상태의 비정질 합금은 결정질 금속 재료에 비하여 기계적 강도 및 내부식성이 월등히 강한 것으로 밝혀졌다. 또한, 비정질 합금은, 예를 들면 약 750℃와 같은, 비교적 저온에서 액체로 존재할 수 있으며, 플라스틱(plastic) 재료처럼 몰딩(molding)으로 성형될 수 있으므로, 가공성이 매우 우수한 재료이다.

<24> 본 발명에 있어서, 바이폴라 플레이트의 재료로서 고체상태의 비정질 합금을 사용함으로써, 종래의 금속재료 바이폴라 플레이트의 가장 심각한 문제점인 부식현상을 극복할 수 있고, 종래의 고가의 그래파이트 바이폴라 플레이트를 대체할 수 있으며, 게다가, 종래의 그래파이트 바이폴라 플레이트보다 더욱 얇은 두께 및 더욱 가벼운 무게를 구현할 수 있으므로 연료전지의 전력밀도를 더욱 향상시킬 수 있다.

<25> 또한, 본 발명의 바이폴라 플레이트는 비정질 합금으로부터 유래하는 우수한 기계적 물성을 보유하고 있으므로, 그래파이트 바이폴라 플레이트보다 더욱 효과적으로 연료전지에 적용될 수 있다. 예를 들면, 전기전도도, 열전도도, 탄성한계, 파괴인성, 가스 비투과도, 물에 대한 비젓음성, 항복강도 등과 같은 물성치의 측면에서, 본 발명의 바이폴라 플레이트는 그래파이트 바이폴라 플레이트 보다 향상된 특성을 갖는다.

<26> 더욱 구체적으로는, PEMFC에 사용되는 바이폴라 플레이트 재료는 일반적으로,  $10^{-7}$  [mbar · l]/[s · cm<sup>2</sup>] 이하의 가스 투과도, 10 S/cm 이상의 전기전도도, 20 W/[m · K] 이상의 열전도도,

그 표면의 산화물층이 전기전도성을 보유할 것 등과 같은 물성을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 바이폴라 플레이트는 이러한 물성을 충족시키고도 남음이 있다.

<27> 본 발명에서 사용가능한 비정질 합금에 대하여 특별한 제한은 없으며, 구체적인 예를 들면, 다음과 같은 비정질 합금이 사용될 수 있다.

<28> 미국특허 제5,288,344호에 개시된 조성을 갖는 비정질 합금이 사용될 수 있다. 이 문헌에는,  $(Zr_{1-x}Ti_x)_{a1}ETM_{a2}(Cu_{1-y}Ni_y)_{b1}LTM_{b2}Be_c$  의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때,  $x$  및  $y$ 는 원자분율이고,  $a1$ ,  $a2$ ,  $b1$ ,  $b2$  및  $c$ 는 원자%이며, ETM은 V, Nb, Hf 및 Cr 중에서 선택되는 적어도 하나의 앞전이금속(early transition metal)이고, 이때 Cr의 원자분율은  $0.2a1$  이하이며, LTM은 Fe, Co, Mn, Ru, Ag 및 Pd 중에서 선택되는 뒷전이금속(late transition metal)이며,  $a2$ 는 0 내지  $0.4a1$ 이고,  $x$ 는 0 내지 0.4이며,  $y$ 는 0 내지 1이며, (i)  $x$ 가 0 내지 0.15인 경우에는,  $(a1+a2)$ 는 30 내지 75%,  $(b1+b2)$ 는 5 내지 52%,  $b2$ 는 0 내지 25%,  $c$ 는 6 내지 47%이고, (ii)  $x$ 가 0.15 내지 0.4인 경우에는,  $(a1+a2)$ 는 30 내지 75%,  $(b1+b2)$ 는 5 내지 52%,  $b2$ 는 0 내지 25%,  $c$ 는 5 내지 47%이다. 이 합금은, Al, Si, Ge, 또는 B를 소량 더 포함할 수 있다.

<29> 미국특허 제5,288,344호에는 또한,  $(Zr_{1-x}Ti_x)_{a1}ETM_{a2}(Cu_{1-y}Ni_y)_{b1}LTM_{b2}Be_c$  의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때,  $x$  및  $y$ 는 원자분율이고,  $a1$ ,  $a2$ ,  $b1$ ,  $b2$ ,  $b3$  및  $c$ 는 원자%이며, ETM은 V, Nb, Hf 및 Cr 중에서 선택되는 적어도 하나의 앞전이금속(early transition metal)이고, 이때 Cr의 원자분율은  $0.2a1$  이하이며, LTM은 Fe, Co, Mn, Ru, Ag 및 Pd 중에서 선택되는 뒷전이금속(late transition metal)이며,  $a2$ 는 0 내지  $0.4a1$ 이고,  $x$ 는 0.4 내지 1이며,  $y$ 는 0 내지 1이며,  $(b1+b2)$ 가 10 내지 43인 경우에  $3c$ 는  $(100-b1-b2)$  이하이고, (i)  $x$ 가 0.4 내지 0.6인 경우에는,  $(a1+a2)$ 는 35 내지 75%,  $(b1+b2)$ 는 5 내지 52%,  $b2$ 는 0 내

지 25%, c는 5 내지 47%이고, (ii) x가 0.6 내지 0.8인 경우에는, (a1+a2)는 38 내지 75%, (b1+b2)는 5 내지 52%, b2는 0 내지 25%, c는 5 내지 42%이고, (iii) x가 0.8 내지 1인 경우에는, (a1+a2)는 38 내지 75%, (b1+b2)는 5 내지 52%, b2는 0 내지 25%, c는 5 내지 30%이다. 이 합금은, Al, Si, Ge, 또는 B를 소량 더 포함할 수 있다.

<30> 미국특허 제5,288,344호에는 또한,  $(Zr_{1-x}Ti_x)_a(Cu_{1-y}Ni_y)_bBe_c$  의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때, x 및 y는 원자분율이고, a, b 및 c는 원자%이며, x는 0 내지 0.4이며, y는 0 내지 1이며, (i) x가 0 내지 0.15인 경우에는, a는 30 내지 75%, b는 5 내지 52%, c는 6 내지 47%이고, (ii) x가 0.15 내지 0.4인 경우에는, a는 30 내지 75%, b는 5 내지 52%, c는 5 내지 47%이다.

<31> 미국특허 제5,288,344호에는 또한,  $(Zr_{1-x}Ti_x)_a(Cu_{1-y}Ni_y)_bBe_c$  의 화학식으로 표시되는 비정질 합금으로서, 이때, x 및 y는 원자분율이고, a, b 및 c는 원자%이며, x는 0.4 내지 1이며, y는 0 내지 1이며, b가 10 내지 43인 경우에 3c는 (100-b) 이하이며, (i) x가 0.4 내지 0.6인 경우에는, a는 35 내지 75%, b는 5 내지 52%, c는 5 내지 47%이고, (ii) x가 0.6 내지 0.8인 경우에는, a는 38 내지 75%, b는 5 내지 52%, c는 5 내지 42%이며, (iii) x가 0.8 내지 1인 경우에는, a는 38 내지 75%, b는 5 내지 52%, c는 5 내지 30%인 비정질 합금을 개시하고 있다.

<32> 미국특허 제5,288,344호에는 또한,  $((Zr,Hf,Ti)_xETM_{1-x})_a(Cu_{1-y}Ni_y)_{b1}LTM_{b2}Be_c$  의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때, x 및 y는 원자분율이고, a, b1, b2 및 c는 원자%이며, 이때 ((Zr,Hf,Ti)ETM) 모이어티의 Ti의 원자분율은 0.7 미만이며, x는 0.8 내지 1이며, LTM은 Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Ru, Ag 및 Pd

중에서 선택되는 뒷전이금속이며, ETM은 V, Nb, Y, Nd, Gd, 기타 희토류 금속, Cr, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 앞전이금속이며, a는 30 내지 75%이며, (b1+b2)는 5 내지 52%이며, c는 6 내지 45%이다.

<33> 미국특허 제5,288,344호에는 또한,  $((Zr, Hf, Ti)_x ETM_{1-x})_a Cu_{b1} Ni_{b2} LTM_{b3} Be_c$  의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때, x는 원자분율이고, a, b1, b2, b3 및 c는 원자%이며, LTM은 Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Ru, Ag 및 Pd 중에서 선택되는 뒷전이금속이고, x는 0.5 내지 0.8이며, ETM은 V, Nb, Y, Nd, Gd, 기타 희토류 금속, Cr, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 앞전이금속이며, (i) ETM이 Y, Nd, Gd, 및 기타 희토류 금속 중에서 선택되는 경우에는, a는 30 내지 75%이고, (b1+b2+b3)는 6 내지 50%이고, b3는 0 내지 25%이고, b1은 0 내지 50%이고, c는 6 내지 45% 이며, (ii) ETM이 Cr, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 경우에는, a는 30 내지 60%이고, (b1+b2+b3)는 10 내지 50%이고, b3는 0 내지 25%이고, b1은 0 내지  $x(b1+b2+b3)/2$  이고, c는 10 내지 45% 이며, (iii) ETM이 V 및 Nb 중에서 선택되는 경우에는, a는 30 내지 65% 이고, (b1+b2+b3)는 10 내지 50%이고, b3는 0 내지 25%이고, b1은 0 내지  $x(b1+b2+b3)/2$  이고, c는 10 내지 45% 이다.

<34> 미국특허 제5,618,359호에는, 5 내지 20 원자%의 Ti, 8 내지 42 원자%의 Cu, Zr 및 Hf 중에서 선택되는 앞전이금속 30 내지 57 원자%, 그리고 Ni 및 Co 중에서 선택되는 뒷전이금속 4 내지 37 원자%를 포함하는 비정질 합금이 개시되어 있다.

<35> 미국특허 제5,618,359호에는 또한,  $Ti_a(ETM)_b(Cu_{1-x}(LTM)_x)_x$  의 화학식으로 표

시되는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때, ETM은 Zr 및 Hf 중에서 선택되며, LTM은 Ni 및 Co 중에서 선택되며, x는 원자분율이고, a, b 및 c는 원자%이며, a는 19 내지 41이고, b는 4 내지 21이고, c는 49 내지 64이며,  $2 < x \cdot c < 14$  이고  $b < 10 + (11/17) \cdot (41 - a)$  이며, (i)  $49 < c < 50$  인 경우에는,  $x \cdot c < 8$  이고, (ii)  $50 < c < 52$  인 경우에는,  $x \cdot c < 9$  이고, (iii)  $52 < c < 54$  인 경우에는,  $x \cdot c < 10$  이고, (iv)  $54 < c < 56$  인 경우에는,  $x \cdot c < 12$  이고, (v)  $56 < c$  인 경우에는,  $x \cdot c < 14$  이다.

<36> 미국특허 제5,618,359호에는 또한,  $(ETM_{1-x}Ti_x)_aCu_b(Ni_{1-y}Co_y)_c$  의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때, ETM은 Zr 및 Hf 중에서 선택되고, x 및 y는 원자분율이고, a, b 및 c는 원자%이며, x는 0.1 내지 0.3이고, y·c는 0 내지 18 이고, a는 47 내지 67 이고, b는 8 내지 42 이고, c는 4 내지 37 이며, (i) a가 60 내지 67 이고 c가 13 내지 32 인 경우에는,  $b \geq 8 + (12/7) \cdot (a - 60)$  이고, (ii) a가 60 내지 67 이고 c가 4 내지 13 인 경우에는,  $b \geq 20 + (19/10) \cdot (76 - a)$  이고, (iii) a가 47 내지 55 이고 c가 11 내지 37 인 경우에는,  $b \leq 8 + (34/8) \cdot (55 - a)$  이다.

<37> 미국특허 제5,735,975호에는, 45 내지 65 원자%의 Zr; 5 내지 15 원자%의 Zn; Ti 및 Nb 중에서 선택되는 금속 4 내지 7.5 원자%; 그리고 잔량으로서, Cu, Ni, Co 및 10 원자%이하의 Fe 중에서 선택되는 금속을 포함하는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때, Cu 대 Ni+Co의 비율은 1:2 내지 2:1 이다.

<38> 미국특허 제5,735,975호에는 또한, 52.5 내지 57.5 원자%의 Zr; Ti 및 Nb 중에서 선택되는 금속 약 5 원자%; 7.5 내지 12.5 원자%의 Zn; 15 내지 19.3 원자%의 Cu; 그리고, Ni 및 Co 중에서 선택되는 금속 11.6 내지 16.4 원자%를 함유하는 비정질 합금이 개시되어 있다.

- <39> 미국특허 제5,735,975호에는 또한, 56 내지 58 원자%의 Zr; 5 원자%의 Nb; 7.5 내지 12.5 원자%의 Zn; 13.8 내지 17 원자%의 Cu; 그리고, Ni 및 Co 중에서 선택되는 금속 11.2 내지 14 원자%를 포함하는 비정질 합금이 개시되어 있다.
- <40> 미국특허출원공개공보 제2003-0062811호에는,  $(Zr,Ti)_a(Ni,Cu,Fe)_b$ 의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있으며, 이때 a는 30 내지 95 원자%, 그리고 b는 5 내지 70 원자%이다.
- <41> 미국특허출원공개공보 제2003-0062811호에는 또한,  $(Zr,Ti)_a(Ni,Cu,Fe)_b(Be,Al,Si,B)_c$ 의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때, a는 30 내지 75 원자%, b는 5 내지 60 원자%, 그리고 c는 0.01 내지 50 원자%이다.
- <42> 미국특허출원공개공보 제2003-0062811호에는 또한,  $(Zr,Ti)_a(Ni,Cu)_b(Be)_c$ 의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때, a는 40 내지 75 원자%, b는 5 내지 50 원자%, 그리고 c는 5 내지 50 원자%이다.
- <43> 미국특허출원공개공보 제2003-0062811호에는 또한,  $(Zr)_a(Ni,Cu)_c(Al)_d$ 의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때, a는 40 내지 65 원자%, c는 20 내지 30 원자%, 그리고 d는 7.5 내지 15 원자%이다.
- <44> 미국특허출원공개공보 제2003-0062811호에는 또한,  $(Zr)_a(Nb,Ti)_b(Ni,Cu)_c(Al)_d$ 의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있는데, 이때, a는 40 내지 65 원자%, b는 0.01 내지 10 원자%, c는 20 내지 30 원자%, 그리고 d는 7.5 내지 15 원자%이다.

- <45> 미국특허출원공개공보 제2003-0062811호에는 또한,  $Zr_{41}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ ,  $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4$  및  $Fe_{72}Al_7Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$  의 화학식으로 표시되는 비정질 합금이 개시되어 있다.
- <46> 본 발명에서 사용가능한 비정질 합금의 또 다른 예는,  $(Zr,Ga)_a(Ti,P,W)_b(V,Nb,Cr,Hf,Mo,C)_c(Ni)_d(Cu)_e(Fe,Co,Mn,Ru,Ag,Pd)_f(Be,Si,B)_g(Al)_h$  의 일반식으로 표시되는 조성을 갖는 비정질 합금이며, 이때,  $a+b+c+d+e+f+g+h$ 를 100 원자%로 하였을 때,  $a+b+c$ 는 15 내지 75 원자%,  $d+e+f$ 는 5 내지 75 원자%,  $g+h$ 는 0 내지 50 원자%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 50 원자%이다. 그 구체적인 예로서는  $Zr_{41}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ ,  $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4$ ,  $Fe_{72}Al_7Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$  등이 있다.
- <47> 바이폴라 플레이트의 부식 속도는 연료전지에서 직접적으로 측정될 수 있지만, 긴 수명 시간 동안 운전하여 부식속도를 측정하기 보다는 연료전지 환경을 모사(simulate)하여서 짧은 시간 내에 바이폴라 플레이트 부식속도를 예측하는 방법이 흔히 사용되고 있다. PEMFC의 환경은 약 80~130 °C의 작동온도에서 수소 또는 산소 포화상태의 pH 3 정도의 전해질과 접촉시켜 전위를 적용하여 연료전지 환경을 모사한다. 전위는 애노드와 캐소드의 경우 각각 0~0.3V vs RHE 와 0.9~1.2V vs. RHE가 사용된다. 연료전지 환경에서 나오는 전류는 부식속도를 예측하는 잣대로 쓰인다.
- <48> 상기 비정질 합금 재료의 부식 속도가 어느 정도 이상으로 크면, 연료전지의 작동 기간 동안 비정질 합금판이 부식되어 분해되는 금속이온으로 인하여 금속판의 두께가 감소됨으로서 금속판이 연료전지 작동 기간 동안 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트 냉각 플레이트 또는 분



리판의 역할을 할 수 없게 되고 기계적 강도를 잃기 때문에 연료전지의 안전성 유지에도 문제가 발생된다.

- <49> 이러한 점을 고려하여, 130℃의 온도와 3의 pH 값을 갖는 수소 포화 용액 중에서의 부식 속도가 약  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이하인 비정질 합금을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- <50> 상기 부식 속도는 낮을 수록 유리하며, 본 발명에서는 그 하한치를 특별히 한정하지 않는다. 전형적으로는, 본 발명에 사용되는 비정질 합금의 부식 속도는, 130℃의 온도와 3의 pH 값을 갖는 수소 포화 용액 중에서 약  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  내지 약  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  정도일 수 있다.
- <51> 이러한 비정질 합금을 사용함으로써, 본 발명의 바이폴라 플레이트는, 130℃의 온도와 3의 pH 값을 갖는 수소 포화 용액 중에서의 부식 속도가 약  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이하일 수 있다.
- <52> 비정질 합금의 파괴인성이 충분치 않으면, 금속판이 자체의 흠에 의하여 파괴되는 것을 막는 저항력이 떨어져 연료전지 스택의 부품으로는 부적합할 수 있다.
- <53> 이러한 점을 고려하여, 본 발명에 사용되는 비정질 합금은, 약  $5 [\text{ksi}]-[\text{in}^{1/2}]$  이상의 파괴인성을 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- <54> 파괴인성은 높을 수록 유리하며, 본 발명에서는 그 상한치를 특별히 한정하지 않는다. 전형적으로는, 본 발명에 사용되는 비정질 합금의 파괴 인성은 약  $5 [\text{ksi}]-[\text{in}^{1/2}]$  내지 약  $20 [\text{ksi}]-[\text{in}^{1/2}]$  정도일 수 있다.
- <55> 비정질 합금의 탄성 한계가 너무 작으면, 금속판이 연료전지 스택에 가해지는 압축 압력 (compression pressure)을 견디지 못하고 변형되어 원래 형태를 유지하지 못한다.
- <56> 이러한 점을 고려하여, 본 발명에 사용되는 비정질 합금은, 약 1% 이상의 탄성한계를 갖는 것이 더욱 바람직하다.

- <57>       탄성한계는 높을 수록 유리하며, 본 발명에서는 그 상한치를 특별히 한정하지 않는다. 전형적으로는, 본 발명에 사용되는 비정질 합금의 탄성 한계는 약 1% 내지 약 2% 정도일 수 있다.
- <58>       본 발명의 바이폴라 플레이트는 PAFC, PEMFC, DMFC 등에 효과적으로 적용될 수 있다. 본 발명의 바이폴라 플레이트의 디멘전, 유로의 패턴 등은 당업자에 의하여 구체적인 적용 시스템에 따라 용이하게 결정될 수 있으므로, 본 발명에서는 그 구체적인 설명을 생략한다.
- <59>       그래파이트를 사용한 바이폴라 플레이트에 있어서, 2~3 mm 미만의 두께를 구현하기가 거의 불가능한 것으로 알려져 있고, 이러한 두께로 인하여, 통상적으로 수 십 내지 수 백개의 MEA를 적층하여 얻어지는 연료전지 스택의 부피는 커지게 된다. 또한, 그래파이트는 잘 깨어지기 때문에 그 취급 역시 매우 어렵다. 반면에 본 발명의, 비정질 합금을 포함하는 바이폴라 플레이트는, 예를 들면 약 0.3 mm 와 같은, 매우 얇은 두께를 가질 수 있다. 따라서, 본 발명의 바이폴라 플레이트를 사용하면, 연료전지 스택의 높이를, 예를 들면, 그래파이트 바이폴라 플레이트를 사용한 연료전지 스택의 약 1/2 정도까지 줄일 수 있다. 일반적으로 비정질 합금의 밀도는 그래파이트의 약 3 배이지만, 비정질 합금을 사용한 본 발명의 바이폴라 플레이트는 얇은 두께를 가질 수 있기 때문에 연료전지 스택의 무게를 증가시키지 않는다.
- <60>       본 발명에 따라 비정질 합금을 포함하는 바이폴라 플레이트는, 그래파이트 바이폴라 플레이트에 비하여, 재료비 및 가공비가 월등히 저렴하다. 따라서, 본 발명의 바이폴라 플레이트를 사용하면, 연료전지 제작 비용 중 바이폴라 플레이트가 차지하는 비용을 약 1/100 이하까지 줄일 수 있다.

- <61> 바이폴라 플레이트와 관련된 상기의 논의는 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판에도 동일하게 적용된다. 따라서, 본 발명에서 제공하는 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판에 대한 별도의 설명을 생략한다.
- <62> 본 발명의 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트 및 냉각 플레이트는, 예를 들면, 본 발명에서 제공하는 다음과 같은 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- <63> 본 발명에서 제공하는, 고체 상태의 비정질 합금을 포함하는 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 또는 분리판을 제조하는 방법은, 비정질 합금 형성용 용탕을 제조하는 단계; 상기 용탕을, 언고자 하는 플레이트의 형상을 갖는 몰드 캐비티를 제공하는 몰드에 주입하는 단계; 및 상기 몰드 캐비티 내의 상기 용탕을, 비정질 형성을 위한 한계냉각속도 이상의 냉각속도로 냉각시키는 단계를 포함한다.
- <64> 비정질 합금 재료는, 유리전이 온도( $T_g$ )보다  $30^{\circ}\text{C}$  에서  $100^{\circ}\text{C}$  높은 온도까지, 분당  $20^{\circ}\text{C}$  속도로, 비활성기체 환경에서, 가열된다. 이때 비정질 합금 재료는 과냉각 액체 상태(supercooled liquid state)로 변한다. 비정질 합금 재료는 과냉각 액체 상태에서  $10^6 \text{ K/sec}$  보다 상당히 낮은 속도로 냉각되는데, 냉각 방법은 원하는 비정질 합금의 형태에 따라, 차가운 몰드에 부어질 때 그 차가운 몰드에 의하여 냉각되는 방법부터, 스플랫 담금질(splat quenching), 수냉각 멜트 스피닝(water melt-spinning) 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 이 결과로 나오는 고체상태 비정질 합금의 전형적인 밀도는 약  $4.5 \text{ g/cm}^3$  내지 약  $6.5 \text{ g/cm}^3$  정도 이다. 이 방법에서 사용가능한 비정질 합금에 대하여 특별한 제한은 없으며, 그 구체적인 예는 앞에서 언급한 바와 같다.

**【발명의 효과】**

- <65>        본 발명에 있어서, 연료전지용 바이폴라 플레이트의 재료로서 고체상태의 비정질 합금을 사용함으로써, 종래의 금속재료 바이폴라 플레이트의 가장 심각한 문제점인 부식현상을 극복할 수 있고, 종래의 고가의 그래파이트 바이폴라 플레이트를 대체할 수 있으며, 게다가, 종래의 그래파이트 바이폴라 플레이트보다 더욱 얇은 두께를 구현할 수 있으므로 연료전지의 전력밀도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- <66>        또한, 본 발명에 따라 비정질 합금을 포함하는 바이폴라 플레이트는, 그래파이트 바이폴라 플레이트에 비하여, 재료비 및 가공비가 월등히 저렴하다. 따라서, 본 발명의 바이폴라 플레이트를 사용하면, 연료전지 제작 비용 중 바이폴라 플레이트가 차지하는 비용을 매우 줄일 수 있으며, 그에 따라 연료전지 제작 비용을 현저히 낮출 수 있다.
- <67>        이러한 효과는, 본 발명에서 제공하는 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판에도 마찬가지로 적용된다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

고체상태의 비정질 합금을 포함하는 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, 130℃의 온도와 3의 pH 값을 갖는 수소 포화 용액 중에서의 부식 속도가  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이하인 것을 특징으로 하는 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서, 상기 비정질 합금의 파괴인성이  $5 [\text{ksi}]-[\text{in}^{1/2}]$  이상인 것을 특징으로 하는 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서, 상기 비정질 합금의 탄성한계가 1% 이상인 것을 특징으로 하는 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판.

**【청구항 5】**

제 1 항에 있어서, 상기 비정질 합금의 조성이,  $(\text{Zr}, \text{Ga})_a(\text{Ti}, \text{P}, \text{W})_b(\text{V}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{C})_c(\text{Ni})_d(\text{Cu})_e(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Ag}, \text{Pd})_f(\text{Be}, \text{Si}, \text{B})_g(\text{Al})_h$  의 일반식으로 표시되고,  $a+b+c+d+e+f+g+h$ 를 100 원자%로 하였을 때,  $a+b+c$ 는 15 내지 75 원자%,  $d+e+f$ 는 5 내지 75 원자%,  $g+h$ 는 0 내지 50 원자%인 것을 특징으로 하는 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판.

**【청구항 6】**

제 5 항에 있어서, 상기 비정질 합금의 조성이  $Zr_{41}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$  인 것을 특징으로 하는 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판.

**【청구항 7】**

제 5 항에 있어서, 상기 비정질 합금의 조성이  $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4$  또는  $Fe_{72}Al_7Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$  인 것을 특징으로 하는 연료전지용 바이폴라 플레이트, 엔드 플레이트, 냉각 플레이트 및 분리판.